

**WEST****End of Result Set** [Generate Collection](#) [Print](#)

L5: Entry 2 of 2

File: DWPI

Nov 19, 1982

DERWENT-ACC-NO: 1983-01202K

DERWENT-WEEK: 198301

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Alpha-hydroxy-aldehyde or -ketone prepn. - by electrolysing aldehyde or ketone in alcoholic soln. in presence of iodine cpd.

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
TOYO SODA MFG CO LTD	TOYJ

PRIORITY-DATA: 1981JP-0072894 (May 16, 1981)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 57188686 A</u>	November 19, 1982		004	

INT-CL (IPC): C25B 3/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57188686A

## BASIC-ABSTRACT:

Alpha-hydroxyaldehyde or alpha-hydroxyketone is prepnd. by electrolysing an aldehyde or ketone of formula (I) or (II) in alcoholic soln. in the presence of I cpd. R1, R2 and R3 are H or 1-20C opt. branched alkyl. n is 3-5. The alcoholic solvent may have a water-retaining ratio of 10-90%.

Pref. the aldehyde is acetaldehyde, propionaldehyde, isobutyraldehyde, etc. and the ketone is acetone, MEK, pentanone, etc. The alcoholic solvent may be methanol, ethanol, propanol, etc. The I cpd. is the Na, K, Mg, Zn or Ca salt and is pref. added to the alcoholic soln. at 0.01-0.5 mol. per mol. aldehyde or ketone.

Products are useful as raw materials for medicines and are prepnd. at normal temps. and pressures, without causing pollution problems. The reaction product is easily sepd.

TITLE-TERMS: ALPHA HYDROXY ALDEHYDE KETONE PREPARATION ELECTROLYTIC ALDEHYDE KETONE  
ALCOHOLIC SOLUTION PRESENCE IODINE COMPOUND

## ADDL-INDEXING-TERMS:

PHARMACEUTICAL RAW MATERIAL

DERWENT-CLASS: B05 C03 D23 E17

CPI-CODES: B10-D01; B10-E04D; C10-D01; C10-E04D; D09-A; E10-D01C; E10-E04F;

## CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M2 \*01\*

## Fragmentation Code

G033 G038 G553 G563 G573 H4 H401 H461 H481 H8  
J471 J561 J581 M280 M311 M312 M313 M314 M315 M316  
M320 M321 M331 M332 M333 M340 M342 M349 M381 M391

**WEST** **Generate Collection** 

L3: Entry 187 of 204

File: JPAB

Nov 19, 1982

PUB-NO: JP357188686A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57188686 A

TITLE: PRODUCTION OF ALPHA-HYDROXY CARBONYL COMPOUND

PUBN-DATE: November 19, 1982

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
WATANABE, HIROYUKI	

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYO SODA MPG CO LTD	

APPL-NO: JP56072894

APPL-DATE: May 16, 1981

US-CL-CURRENT: 205/447; 205/449

INT-CL (IPC): C25B 3/00

## ABSTRACT:

PURPOSE: To synthesize the raw materials for medical goods, etc. from inexpensive starting raw materials in one stage by electrolyzing the aldehyde or ketones expressed by the formula I or the formula II in water or water-contg. alcohol where an iodine compd. exists.

CONSTITUTION: The soln. consisting of aldehyde or ketones expressed by the formula I or the formula II, an iodine compd., and water or water-contg. alcohol of 10&sim;90% water contents is put into an electrolytic cell. It is electrolyzed at a constant current density by using an oxidation resistant material (platinum, graphite) as the anode and copper, platinum, etc. as the cathode. In this way,  $\alpha$ -hydroxy carbonyl compds. are synthesized easily.

COPYRIGHT: (C) 1982, JPO&amp;Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-188686

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 B 3/00

識別記号

庁内整理番号  
6761-4K

④公開 昭和57年(1982)11月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑩ α-ヒドロキシカルボニル化合物の製造方法

⑪ 特 願 昭56-72894

⑫ 出 願 昭56(1981)5月16日

⑬ 発明者 渡辺博幸

新南陽市大字富田2591番地

⑭ 出願人 東洋曹達工業株式会社

新南陽市大字富田4560番地

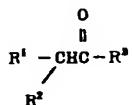
明細書

1 発明の名称

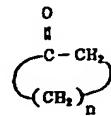
α-ヒドロキシカルボニル化合物の製造方法

2 特許請求の範囲

① ヨウ素化合物の存在下に、一般式



(但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素或いは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の直鎖或いは分岐鎖アルキル基から選ばれる。) または、



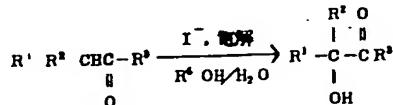
(但し、 $n$ は3~5の整数から選ばれる。) で表わされるアルデヒドまたはケトンを水或いは含水アルコール中で電解反応を行うこと

を特徴とするα-ヒドロキシアルデヒドまたはα-ヒドロキシケトン類の製造方法。

② 含水率が10%から90%である含水アルコールを用いる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

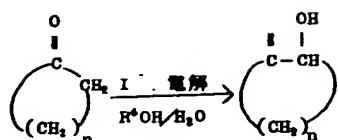
3 発明の詳細な説明

本発明は、α-ヒドロキシカルボニル化合物を製造する方法に関する。詳しくは、ヨウ素化合物の存在下にアルデヒドまたはケトン類(以下、カルボニル化合物と略す。)を電解反応を行い、医薬品原料等として有用なα-ヒドロキシアルデヒド類またはα-ヒドロキシケトン類を製造する方法に関するもので、下記の反応式で表わされる。



( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素或いは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の直鎖或いは分岐鎖アルキル基、 $\text{R}^4$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の直鎖或いは分岐鎖アルキル基から選ばれる。)

または、



(但し、R<sup>1</sup>は上記と同じ、nは3～5の整数から選ばれる。)

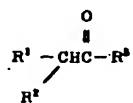
従来、α-ヒドロキシカルボニル化合物の製造法としては、α-ハロケトン類の加水分解、ビナルジオール類の酸化触媒を用いた部分酸化法（例えば、特公昭55-45537）、カルボニル化合物を四酢酸鉛、三酢酸タリウム等の金属塩化物で酸化する方法、エノールエステル、エノールシリールエーテル類を過酸化水素、メタクロロペル安息香酸等の過酸化物で酸化する方法及び電解反応により酸化する方法（例えば、特公昭55-50115）等が知られている。しかし、これらの方法は、いずれも出発物質が高価であったり、金属塩化物、カルボン酸等の副生成物を生じたり、爆発性の高い試薬を用いるなどの欠点を有し、必

ずしも工業的に有利な方法ではない。

本発明者は、従来の技術の欠点に鑑み、その解決方法について綴り研究を重ねた結果、ヨウ素化合物の存在下にカルボニル化合物の電解反応を行うことにより、その目的が容易に達成されることを見い出し、本発明を完成するに至った。

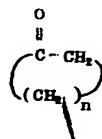
本発明は、ヨウ素化合物の存在下にカルボニル化合物を水成り含水アルコール中で、所定の電気量を通電し電解反応を行い、α-ヒドロキシカルボニル化合物を製造するものであるが、無隔膜電解槽或いは隔膜式電解槽のいずれも用い得る。

本発明に用いるカルボニル化合物は、一般式



(但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素或いは、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の直鎖或いは分岐鎖アルキル基から選ばれる。)

または、



(但し、nは3～5の整数から選ばれる。)

で表わされるカルボニル化合物であり、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、カブリルアルデヒド、ラクリルアルデヒド、ステアリルアルデヒド等のアルデヒド類及び例えば、アセトン、メチルエチルエトン、ペンタノン、2-メチルペンタノン、2,4-ジメチルペンタノン、3-メチルペンタノン、2,2,4-トリメチルペンタノン、デカノン、ペンタデカノン、ドデカノン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、シクロオクタン等のケトン類である。

溶媒としては、水单独或いは10ないし90%の含水アルコールを用いることができる。好ましくは、10ないし40%の含水アルコール中で行う。

アルコールとしては、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>の低級アルコールであり、例えば、メタノール、エタノール、ブロボノール、ローブチルアルコール、イソブチルアルコール、セーブチルアルコールである。

溶媒量は特に制限はないが、該カルボニル化合物の濃度として1～50重量%で行うことが好ましい。なお、該カルボニル化合物の水への溶解度を上昇させるために、例えば、ニトロメタン、アセトニトリル等の本反応に対し不活性の極性溶媒を併用することも可能である。

本発明に用いられるヨウ素化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、亜鉛、カルシウム、コバルト、鉄、ニッケル、バリウム、マンガン等のヨウ化物及び例えば、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム等の第4級アンモニウムのヨウ化物を用いることができる。

ヨウ素化合物の添加量は、該カルボニル化合物1モルに対し0.1～0.5モルで充分である。また、電解液の電導度を上昇させるために、本反応に不活性な支持電解質を添加することもできる。

電極としては、通常用いられる電極を用いることができる。陽極としては、耐酸化性の材質、例

えば、白金、グラファイト、酸化鉛及びこれらの合金或いはチタンに酸化ルテニウムのような金属酸化物をメッキしたもの等を用いることができる。陽極材質としては、例えば、銅、白金、グラファイト、水銀、鉄等を用いることができる。

電流密度及び反応温度については等に制限はないが、電流密度  $0.1 \text{ A/cm}^2$  から  $3.0 \text{ A/cm}^2$  で  $20^\circ\text{C}$  ~  $40^\circ\text{C}$  で行うことが好ましい。反応温度は必要に応じ、冷却下或いは加熱下に行うこともできる。また、電解反応中に形成される試薬の濃度差をなくすために、攪拌を行うことが好ましい。

本発明に従えば、簡単かつ安全な反応操作により、アルデヒドから一段階で $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物が製造され、また消費される原料はカルボニル化合物及び水のみであり、廃棄物がなく、無公害である。さらに、本反応は常温常圧下の温和な条件下に行うことができ、目的物の分離が容易であり、省資源、省エネルギー的な方法である。

以下、本発明を実施例により更に詳しく説明す

る。

#### 実施例 1

$5.0 \text{ mL}$  の円筒型電解槽にシクロヘキサン  $1.9$  ( $1.02 \text{ mmol}$ )、ヨウ化カリウム  $1.9$  ( $6.0 \text{ mmol}$ )、水  $3.0 \text{ mL}$  からなる溶液を入れ、陽極として長さ  $4.5 \text{ cm}$ 、幅  $1.5 \text{ cm}$ 、厚さ  $2 \text{ mm}$  のグラファイト電極、陰極として長さ  $4.5 \text{ cm}$ 、幅  $1.5 \text{ cm}$ 、厚さ  $2 \text{ mm}$  の鉛板を用いて、磁気搅拌機でよく搅拌を行ないながら、一定電流  $0.5 \text{ A}$  で  $2 \text{ V/mol}$  の電気量を通電した。このとき反応温度は  $23\sim25^\circ\text{C}$ 、端子電圧は  $5.5\sim6 \text{ V}$  であった。反応終了後、生成物をガスクロマトグラフ(カラム: PEG 20 M)により分析を行い、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキサン  $0.19$  (収率  $10\%$ ) が生成していることが明らかになった。 $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキサン ( $\text{mp. } 110\sim112^\circ\text{C}$ ) は別途合成を行い、ガスクロマトグラムの保持時間及びマススペクトルの開裂様式の一一致により構造の確認を行った。

#### 実施例 2

溶媒として  $20\%$  含水メタノール  $3.0 \text{ mL}$ 、シクロヘキサン  $5.9$  ( $5.10 \text{ mmol}$ ) を用いた以外は実施例 1 と同様な条件下に電解を行った。このとき反応  $23\sim25^\circ\text{C}$ 、端子電圧  $6\sim6.5 \text{ V}$  であった。反応終了後、アルコールを減圧留去し、残渣をエーテル抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エーテルを減圧留去し、白色固体を得た。白色固体をエタノールより再結晶を行い、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキサン  $3.19$  ( $\text{mp. } 110\sim112^\circ\text{C}$ 、収率  $53.3\%$ )を得た。

#### 実施例 3

溶媒として  $40\%$  含水エタノール  $3.0 \text{ mL}$ 、電極として直径  $0.5 \text{ cm}$ 、長さ  $2.0 \text{ cm}$  の白金線をコイル状にしたもの  $2$  本用いた以外は実施例 2 と同様な方法により電解を行い、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロヘキサン  $2.99$  (収率  $50.0\%$ )を得た。このとき反応温度は  $25\sim27^\circ\text{C}$ 、端子電圧は  $12\sim13 \text{ V}$  であった。

#### 実施例 4

シクロヘキサンの代りにアセトアルデヒド  $5.9$  ( $0.11 \text{ mol}$ ) を用いた以外は実施例 2 と同様な方法により電解を行った。このとき反応温度は  $23\sim26^\circ\text{C}$ 、端子電圧は  $6.5\sim7 \text{ V}$  であった。反応終了後、溶媒を減圧下留去し、残渣にエタノール  $5 \text{ mL}$  を加えた。この溶液に  $2,4$ -ジニトロフェニルヒドラジン試薬  $2.0 \text{ mL}$  を加へ、析出した沈殿をエタノールで再結晶を行い、グリコールアルデヒドの  $2,4$ -ジニトロフェニルヒドラジン  $5.2$   $\text{g}$  ( $\text{mp. } 154\sim156^\circ\text{C}$ 、収率  $20.6\%$ )を得た。

#### 実施例 5

シクロヘキサンの代りにプロピオンアルデヒド  $5.9$  ( $8.62 \text{ mmol}$ ) を用いた以外は実施例 2 と同様な方法により電解を行い、 $\alpha$ -ヒドロキシプロピオンアルデヒドの二量体、すなわち、 $2,5$ -ジヒドロキシ- $3,6$ -ジメチル- $1,4$ -ジオキサン  $4.3 \text{ g}$  ( $\text{mp. } 105\sim107^\circ\text{C}$ 、収率  $67\%$ ) を

得た。

実施例 6

シクロヘキサンの代りにイソブチルアルデヒド 5 g (6.24 mmol.) を用いた以外は実施例 5 と同様な方法により電解を行い、 $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルアルデヒド 0.73 g (bp. 62~64 °C/45 mm, 収率 12%)を得た。

実施例 7

シクロヘキサンの代りにアセトン 5 g (8.62 mmol.) を用いた以外は実施例 2 と同様な方法により電解を行った。このとき反応温度は 22~24 °C, 端子電圧 6.2~7 V であった。反応終了後、実施例 2 と同様な操作により得られたエーテル溶液を減圧蒸留し、 $\alpha$ -ヒドロキシアセトン 2.7 g (bp. 46~48 °C/15 mm, 収率 42%)を得た。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社